

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Mikuriya, Yoshihiro et. al.

Application No.:

Filing Date: March 29, 2004

Title: Toner Comprising Core Layer and Shell Layer

Group Art Unit:

Examiner:

Confirmation No.:

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-324440

Filed: September 17, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: March 29, 2004

By William Chouh, RA 3088, for
Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月17日
Date of Application:

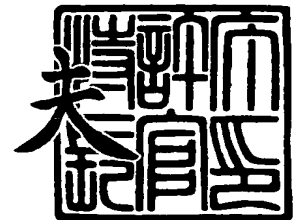
出願番号 特願2003-324440
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-324440]

出願人 ミノルタ株式会社
Applicant(s):

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 190924
【提出日】 平成15年 9月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 御厨 義博
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 野崎 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 葉木 雅之
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 山本 淳史
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 関口 良隆
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ
 ルタ株式会社内
 【氏名】 野崎 千代志
【特許出願人】
 【識別番号】 000006079
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル
 【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086405
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河宮 治
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103115
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 北原 康廣
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 163028
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0113154

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも第 1 の樹脂粒子と着色剤とを凝集及び融着して成るコア層と、該コア層の表面に第 2 の樹脂粒子を凝集及び融着して成るシェル層とから成るコアシェル構造を有するトナーであって、

上記コア層と上記シェル層はそれぞれ第 1 のワックスと第 2 のワックスを含有しており、第 2 のワックスの融点は第 1 のワックスの融点よりも高く、第 1 のワックスの平均分散径は第 2 のワックスの平均分散径よりも小さく、かつ第 1 のワックスのコア層中の含有量は第 2 のワックスのシェル層中の含有量よりも大きいトナー。

【請求項 2】

上記第 1 のワックスと上記第 2 のワックスの平均分散径が、それぞれ $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ と $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項 1 記載のトナー。

【請求項 3】

上記第 1 のワックスのコア層中の含有量が $10 \sim 30$ 重量%であり、上記第 2 のワックスのシェル層中の含有量が $5 \sim 25$ 重量%である請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】

上記第 1 のワックスと上記第 2 のワックスがエステル化合物であり、第 1 のワックスはアルコール成分として直鎖飽和一価アルコールを含み、第 2 のワックスはアルコール成分として $2 \sim 6$ 価の多価アルコールを含む請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載のトナー。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナーに関し、さらに詳しくは電子写真、静電記録および静電印刷等における静電潜像を現像するために用いられる静電潜像現像用のトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真、静電記録および静電印刷等における静電潜像を現像するために用いられる静電潜像現像用のトナーは、カーボンブラック等の顔料を熱可塑性樹脂中に混合し、さらに熔融混練して一様な分散体にした後、適当な微粉碎装置によってトナーとして必要な粒径の粉末に粉碎する、いわゆる粉碎法により製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練／粉碎法で得られるトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に $8\mu\text{m}$ 以下、特に $6\mu\text{m}$ 以下の平均粒径のトナーを歩留まりよく製造することは困難であった。また、最近における複写機の小型化および低消費電力化などの要請から、従来のものより一層低温で定着可能なトナーが望まれている。これに対し、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練／粉碎法においては5%程度がブレンドの限界であり、十分な低温定着性のトナーを得ることはできなかった。

【0003】

低温定着性を達成するためには、より低温で定着可能とするのみならず、トナーの保存時或いは現像時における耐破碎性や耐ブロッキング性を保持しつつ、オイルを塗布しない定着時においても定着分離性が良好で且つ耐オフセット性を確保する必要がある。これに対し、小粒径で比較的粒径の揃った樹脂微粒子を得ることが可能な、懸濁重合法、乳化重合凝集法、乳化分散等によりコアシェル構造を持つトナーを造粒するとともに、そのトナー粒子にワックスを含有させる方法が提案されている（例えば、特許文献1、2）。

【特許文献1】特開2002-116574号公報

【特許文献2】特開2002-229251号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、コアシェル構造を持つトナーにおいても、定着温度の低温化、耐オフセット性、耐破碎性、そして耐ブロッキング性等の特性をすべて十分に満足させるトナーが得られていないのが現状である。

【0005】

そこで、本発明は、上記課題を解決し、低温定着が可能で、優れた耐オフセット性、耐破碎性、そして耐ブロッキング性を有するトナーを提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、本発明のトナーは、少なくとも第1の樹脂粒子と着色剤とを凝集及び融着して成るコア層と、該コア層の表面に第2の樹脂粒子を凝集及び融着して成るシェル層とから成るコアシェル構造を有するトナーであって、上記コア層と上記シェル層はそれぞれ第1のワックスと第2のワックスを含有しており、第2のワックスの融点は第1のワックスの融点よりも高く、第1のワックスの平均分散径は第2のワックスの平均分散径よりも小さく、かつ第1のワックスのコア層中の含有量は第2のワックスのシェル層中の含有量よりも大きいことを特徴とする。

【0007】

コアシェル型のトナーにおいて、低温定着を可能とするためには、コア層に低融点のワックスを導入する方法が考えられる。しかしながら、この方法では、トナーの粘度低下が大きく、耐オフセット性や耐ブロッキング性を十分確保することは困難である。これに対し、本発明のトナーは、コア層とシェル層とにそれぞれワックスを分散させ、かつシェル

層の第2のワックスにはコア層の第1のワックスよりも融点の高いものを用いている。定着時には、第1のワックスが熔融してトナーの粘度を低下させて低温定着を可能とする一方、シェル層の第2のワックスは第1のワックスよりも高粘度を保持してシェル層の弾性機能を維持し、耐オフセット性や定着分離性を確保する。また、シェル層に弾性を付与する第2のワックスの存在により耐破碎性や耐ブロッキング性を確保することもできる。さらに、第1のワックスの平均分散径を第2のワックスの平均分散径よりも小さくし、かつ第1のワックスのコア層中の含有量を第2のワックスのシェル層中の含有量よりも大きくするようにしたので、コア層ではワックスを高密度に均一分散してトナーの低粘度化を促進することができる。一方、シェル層では分散径を大きくし表面への染み出し速度を大きくして分離性を促進することができる。これにより、耐オフセット性や定着分離性等のトナー特性を低下させることなく、低温定着を可能とすることができる。

なお、トナー特性とは、本明細書中、耐オフセット性、定着分離性、耐破碎性、耐熱保管性（耐ブロッキング性）、画質性、そしてクリーニング性を包含したものを指す。

【0008】

また、本発明のトナーにおいては、第1のワックスと第2のワックスの平均分散径が、それぞれ0.3～0.8 μm と0.5～1.0 μm の範囲にあるものを用いることができる。また、第1のワックスのコア層中の含有量が10～30重量%であり、第2のワックスのシェル層中の含有量が5～25重量%であるものを用いることができる。

【0009】

また、本発明のトナーにおいては、第1のワックスと第2のワックスがエステル化合物であり、第1のワックスはアルコール成分として直鎖飽和一価アルコールを含み、第2のワックスはアルコール成分として2～6価の多価アルコールを含むものを用いることができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、耐オフセット性や定着分離性等のトナー特性を低下させることなく、低温定着の可能なトナーを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

＜トナーの構造及び製造方法＞

本発明のトナーは、母体樹脂層（コア層）と表層樹脂層（シェル層）から構成されている。ここで、シェル層は、コア層を構成するコア粒子の表面に、シェル層を構成する樹脂粒子（樹脂粒子（B））を融着させることにより調製することができる。また、コア粒子は、樹脂粒子（樹脂粒子（A））と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製することができる。

【0012】

本発明において、「塩析／融着」とは、塩析（微粒子の凝集）と融着（微粒子間の界面消失）とが同時あるいは段階的に起こること、または、塩析と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。このような塩析・融着の方法として、例えば特開2001-255700公報（アルミ系凝集剤で多段凝集プロセス記載）や、上述の特開2002-116574公報（塩化マグネシウム凝集剤で多段凝集プロセス記載）、また特開平11-7156公報記載（ポリエステル粒子／ノニオン系活性剤の組合せによる多段凝集プロセス記載）の製造方法を用いることが可能である。

【0013】

本発明において『ワックスを含有する樹脂粒子』は、塩析／融着時にワックス粒子を添加する手法によって得ることもできるが、少なくとも重合性単量体中にワックスを溶解させ、このワックスを含有した重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることによって得られたものであることが好ましい。このような手法によって得られたワックスを含有する樹脂粒子においては、ワックスの存在状態を均一化することができるとともに、トナー粒子間でのワックス存在状態の差を

なくすることができる。

【0014】

ワックスを含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、ワックスを重合性単量体中に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴（10～1,000 nm）を形成して分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において『ミニエマルジョン法』という。）を挙げることができる。このミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、重合性単量体に溶解させたワックスの脱離が少なく、形成される樹脂粒子中に十分な量のワックスを導入することができる。

【0015】

なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものでなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置である機械式分散機『クレアミックス（CLEARMIX）』（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。

【0016】

ワックスとしては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。このようなワックスの具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、グラフト化ポリエチレン、グラフト化ポリプロピレン、等のオレフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル、等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基、フェニル基を有するシリコン系ワックス、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、等の高級脂肪酸アミド、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、パラフィン系ワックス、フィッシュアトロプシュワックス、等が例示される。

【0017】

本発明のトナーに好適なワックスとして、下記一般式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものを挙げることができる。

【0018】

一般式（1）： $R_1 - (OCO - R_2)_n$

（式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。）

【0019】

特定のエステル化合物を示す一般式（1）において、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 R_1 の炭素数は1～40、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5である。炭化水素基 R_2 の炭素数は1～40、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26である。また、一般式（1）において、 n は1～4の整数であり、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4である。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0020】

また、特定のエステル化合物を構成するカルボン酸には、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸を用いることができ、一方、アルコールは、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール又は炭素数2～30の中から選ばれその1成分が80%以上である2～6価の多価アルコールを用いることができる。

【0021】

上記直鎖飽和モノカルボン酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等を挙げることができる。

また、上記直鎖飽和一価アルコールとしては、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール等を挙げることができる。

【0022】

更に上記2～6価の多価アルコールのうち、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 20-エイコサンジオール、1, 30-トリアコンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、1, 4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。3価のアルコールとしては、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。4価のアルコールとしては1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、ペンタエリスリトール等、5価のアルコールとしてはグルコース等、6価のアルコールとしては、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0023】

なお、特定のエステル化合物の具体例としては、特開2002-11657号公報中に例示された式1)～22)に示す化合物を用いることができる。

【0024】

また、本発明では、シェル層に含まれる第2のワックスの融点がコア層に含まれる第1のワックスの融点より高いことが必要であり、その融点の差は好ましくは5℃以上、さらに好ましくは10℃以上である。なお、第1及び第2のワックスとも、その融点が100℃以下のワックスであることが好ましく、更に好ましいワックスの融点は40～100℃の範囲、特に好ましいのは60～90℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなるからである。

【0025】

また、第1のワックスの平均分散径が第2のワックスの平均分散径よりも小さく、かつ第1のワックスのコア層中の含有量が第2のワックスのシェル層中の含有量よりも大きいことが好ましい。好ましくは、第1のワックスと上記第2のワックスの平均分散径は、それぞれ0.3～0.8μmと0.5～1.0μmである。

【0026】

また、第1のワックスのコア層中の含有量は、10～30重量%、より好ましくは10～25重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。10重量%より小さいとトナーの粘度低下の効果が十分でなく、30重量%を超えるとトナーの粘度低下が大きく耐オフセット性や分離性が低下するからである。

また、第2のワックスのシェル層中の含有量は、5～25重量%、より好ましくは5～20重量%、さらに好ましくは5～15重量%である。5重量%より小さいとワックスの分散径が小さくなり、染み出し速度が小さくなって分離性が低下し、25重量%を超えると染み出し速度が大き過ぎて耐熱保管性が低下したり、フィルミングが発生し易くなるからである。

【0027】

また、第1のワックスと第2のワックスがエステル化合物であり、第1のワックスはアルコール成分として上記の直鎖飽和一価アルコールを含み、第2のワックスはアルコール成分として上記の2～6価の多価アルコールを含むことが好ましい。第1のワックスに、直鎖飽和一価アルコールを構成成分とするワックスを用いることにより、コア層の樹脂成分として一般的なスチレン系樹脂との相溶性を高めてワックスをコア層内に均一に分散させることができるからである。

【0028】

以下、コア層を構成する樹脂粒子Aと、シェル層を構成する樹脂粒子Bについて説明する。

＜樹脂粒子Aの概要＞

コア層を構成する樹脂粒子Aについては、水系中で安定に分散可能な樹脂粒子であれば、特に限定されるものではなく、公知の樹脂組成系・製造方法が適用可能である。特にトナーの定着性と保存性の観点からは、後述のラジカル重合性樹脂の中ではスチレンアクリル系共重合樹脂、又はポリエステル系樹脂を好適に用いることができる。後述するような低分子量成分・高分子量成分・中分子量成分を複合化して用いるような場合には乳化重合法により多段重合によって得られたラジカル重合性の樹脂粒子が製造性の観点で好適である。樹脂粒子Aは重量平均粒径が50～500nmの範囲であることが好ましい。また、これらの樹脂粒子や上述のワックス、そして後述の着色剤分散体の粒径については動的光散乱式粒度分布計：マイクロトラックUPA150（ハネウェル社製）などを用いて測定することができる。

【0029】

（樹脂粒子Aの分子量）

樹脂粒子Aの重量平均分子量 M_w （A）は、通常15,000～500,000、好ましくは20,000～200,000、更に好ましくは25,000～150,000である。

【0030】

樹脂粒子Aは、分子量の異なる複数の樹脂粒子（例えば、高分子量樹脂粒子、中間分子量樹脂粒子、低分子量樹脂粒子）から構成されていてもよいし、多段重合法により分子量の異なる樹脂を多層化（複合化）させた樹脂粒子（複合樹脂粒子）から構成されていてもよい。すなわち、コア粒子は、分子量の異なる複数の樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより、あるいは複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより得ることができる。

【0031】

樹脂粒子Aを構成する高分子量樹脂粒子（複合樹脂粒子の高分子量成分）の重量平均分子量は、160,000～500,000が好ましい。かかる高分子量樹脂粒子（高分子量成分）からなる樹脂粒子Aを使用することにより、得られるトナーに十分な耐オフセット性（高温時の内部凝集力）を付与することができる。

また、樹脂粒子Aを構成する低分子量樹脂粒子（複合樹脂粒子の低分子量成分）の重量平均分子量は、15,000～20,000が好ましい。かかる低分子量樹脂粒子（低分子量成分）からなる樹脂粒子Aを使用することにより、得られるトナーに優れた定着性（画像形成支持体に対する接着力）を付与することができる。

また、樹脂粒子Aを構成する中間分子量樹脂粒子（複合樹脂粒子の中間分子量成分）の重量平均分子量は、20,001～159,999が好ましい。以上の高分子量樹脂、低分子量樹脂、中間分子量樹脂を適宜配合し、樹脂粒子Aとして構成する。

【0032】

また、樹脂粒子Aのガラス転移温度は0～80℃の範囲、より好ましくは30～70℃の範囲である。この範囲よりも高くなると、定着温度が高くなり、またOHP透光性が悪化する。またこの範囲よりも低いとトナーのブロッキング性や保存性が悪化する。

【0033】

＜樹脂粒子Bの概要＞

シェル層を構成する樹脂粒子Bについては、水系中で安定に分散可能な樹脂粒子であれば、特に限定されるものではなく、公知の樹脂組成系・製造方法が適用可能である。特にシェル層の融着・成膜性の観点から必要となる低分子量樹脂（b1）には、比較的分子量のスチレンアクリル系共重合樹脂やポリエステル系樹脂などが好適に用いられ、シェル層の強度の観点から必要となる高分子量樹脂（b2）は比較的高分子のスチレンアクリル系共重合樹脂やポリエステル系樹脂などが好適に用いられる。特に機械的強度に優れる樹脂組成系としては、ポリエステル樹脂やポリエステルプレポリマーをウレタンで伸張させた樹脂が好適に用いられ、更に強度を高めるために、架橋構造を有していてもよい。

【0034】

また、上記b1成分とb2成分には、現像システムや定着システムにより適当な材料系を適宜選択することができる。例えばb1成分にスチレンアクリル樹脂、b2成分にポリエステル樹脂の組合せ、又はその逆の組合せでもよく、更にはシェル層に帯電性や定着性などに効果のある別の機能性材料を選択することも可能である。なお、樹脂粒子Aと樹脂粒子Bのb1成分とは、その融着性と成膜性を高めるため同一材料系であることがより好ましい。

【0035】

樹脂粒子Bを得る手段としては、例えばスチレンアクリル系樹脂を用いる場合、乳化重合法や懸濁重合法が好適である。また、ポリエステル樹脂粒子を用いる場合、予め得られたポリマーを溶剤に溶かして水系中で懸濁乳化分散させ、脱溶剤するなどの方法により容易に得ることができる。特に、上述のb1成分やb2成分を複合化して用いるような場合にはb2成分がb1成分で被覆されているような複合粒子が好適である。この場合、乳化重合法の多段重合により高分子量のスチレンアクリル系樹脂に低分子量のスチレンアクリル系樹脂を被覆させた粒子や、予め乳化分散によって得られた高分子量のポリエステル樹脂に水系中でスチレンアクリル樹脂をシード重合させたものなどを好適に用いることができる。

なお、樹脂粒子Bは重量平均粒径が50～500nmの範囲であることが好ましい。

【0036】

（樹脂粒子Bの分子量）

樹脂粒子Bの重量平均分子量 M_w （B）は、樹脂粒子Aの重量平均分子量 M_w （A）に対して、

$$(\text{式}) \quad M_w(A) < M_w(B)$$

が成立する範囲にあることが好ましい。また、樹脂粒子Bの重量平均分子量は30,000～200,000であることが好ましい。

【0037】

また、上記のb1成分が樹脂粒子Aの重量平均分子量 M_w （A）よりも小さい分子量を有し、上記のb2成分が M_w （A）よりも大きい分子量を有することが好ましい。b1成分はコア粒子の表面への融着性及び成膜性を向上させ、得られるトナー粒子の表面形状を平滑にすることができる。また、b2成分はシェル層の機械的強度を高める働きがある。またb1成分及びb2成分を含有することによりシェル層の硬度アップ、シェル層内での界面の消失及びトナー表面の平滑化を図ることができる。これによりトナーの耐ストレス性を顕著に高めることができる。

【0038】

b1成分は融着性及び成膜性を発揮させるために、その重量平均分子量 M_w （b1）は M_w （A）よりも小さく、5,000～20,000の範囲であることが好ましい。また、b1成分のガラス転移温度 T_g は40～80℃、より好ましくは50～70℃の範囲である。また、樹脂粒子Bの樹脂成分全体におけるb1成分の割合は、5～50重量%、更に好ましくは10～40重量%である。

一方、b2成分は強靱なシェル層を形成させるために、その重量平均分子量 M_w （b2）は M_w （A）よりも大きく、4,000～300,000であることが好ましい。また

、b 2 成分のガラス転移温度は 40～80℃、より好ましくは 50～70℃の範囲である。また、樹脂粒子 B の樹脂成分全体における b 2 成分の割合は、50～95 重量%、更に好ましくは 60～90 重量%である。

【0039】

また、上述の耐ストレス性を高めるためには

式) $M_w(b1) < M_w(A) < M_w(b2)$

の関係を満たすことが望ましい。これにより、シェル層全体として、硬度アップ及びシェル層内での界面の消失並びにトナー表面の平滑化を図ることができる。

【0040】

また、b 1 成分と b 2 成分とは、別々の粒子として構成することも、あるいは b 1 成分及び b 2 成分の好ましい分子量範囲を満たすように多段重合法などにより多層化（複合化）させた樹脂粒子（複合樹脂粒子）として構成することもできる。この場合、b 1 成分により b 2 成分が被覆（カプセル化）されていることが好ましい。シェル層の均質化と成膜性をより一層向上させることができるからである。

シェル層は、b 1 成分と b 2 成分を含む分子量の異なる複数の樹脂粒子を塩析／融着させることにより、または複合樹脂粒子を塩析／融着させることにより調製することができる。

【0041】

（樹脂粒子 A 及び樹脂粒子 B の配合比率）

樹脂粒子 A 及び樹脂粒子 B の配合比率、即ちコア層：シェル層の重量比率は、70：30～95：5であることが好ましい。シェル層の重量比率が 5%よりも低くなるとシェル層によるトナーの機械的強度を改善する効果が得られなくなり、またシェル層の重量比率が 30%よりも高くなると定着温度が高くなり過ぎるからである。

【0042】

（分子量の測定法）

樹脂粒子 A の重量平均分子量〔分子量の異なる複数の樹脂粒子についての個々の重量平均分子量及び全体の重量平均分子量 $M_w(A)$ を含む〕及び樹脂粒子 B の重量平均分子量〔分子量の異なる複数の樹脂粒子についての個々の重量平均分子量 $M_w(b1)$ と $M_w(b2)$ 、及び全体の重量平均分子量 $M_w(B)$ を含む〕は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定されたスチレン換算の分子量である。

【0043】

GPC による樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料 0.5～5.0 mg（具体的には 1 mg）に対して THF を 1 cc 加え、室温にてマグネティックスターラなどを用いて攪拌を行い十分に溶解させる。

【0044】

次いで、ポアサイズ 0.45～0.50 μm のメンブランフィルタで処理した後に GPC へ注入する。GPC の測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THF を毎分 0.35 cc の流速で流し、1 mg/cc の濃度の試料を約 10 μl 注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、東ソー社製の TSK gel Super HZ1000、HZ2000、HZ2500、HZ3000、HZ4000、HZM-N、HZM-M、HZM-H、TSK guard column Super HZ-L、HZ-H の組み合わせなどを挙げることができる。

【0045】

また、検出器としては、屈折率検出器（RI 検出器）または UV 検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては 10 点程度用いるとよい。

【0046】

<ガラス転移温度（Tg）測定法>

示差走査熱量計 (DSC-200: セイコー電子社製) を用い、測定する試料 10 mg を精密に秤量して、これをアルミニウムパンに入れ、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度 30℃/min で常温から 200℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度 10℃/min で 20℃~150℃の間で測定を行い、この昇温過程で 30℃~90℃の範囲におけるメイン吸熱ピークのショルダー値を T_g とした。

【0047】

<樹脂 A, B を構成する材料例及び製造例>

以下に本発明に用いる樹脂粒子 A 及び樹脂粒子 B を構成する材料及び製造例について具体的に説明するが、決してこれらに限定されるものではない。

【0048】

樹脂粒子には、ラジカル重合系樹脂やポリエステル系樹脂を用いることができる。

ラジカル重合系樹脂を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも 1 種類含有させることが好ましい。

【0049】

(ラジカル重合系樹脂)

(1) ラジカル重合性単量体

ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1 種または 2 種以上のものを組み合わせて用いることができる。

具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0050】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0051】

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0052】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0053】

(2) 架橋剤

架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0054】

(3) 酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体

酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物が挙げられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0055】

本発明に用いるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1～15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～10質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0056】

(連鎖移動剤)

樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および α -メチルスチレンジイマー等が使用される。

【0057】

(重合開始剤)

本発明に用いるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良

いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0058】

（界面活性剤）

前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものの例として挙げる事ができる。

イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）を挙げる事ができる。

【0059】

また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げる事ができる。

【0060】

（ポリエステル系樹脂）

ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られるポリエステル樹脂を用いることができる。

【0061】

多価アルコール成分のうち2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等を挙げる事ができる。

3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等を挙げる事ができる。

【0062】

また、多価カルボン酸成分のうち2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライ

ン酸、マロン酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルを挙げることができる。

【0063】

また、3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸、これらの酸の無水物、そして低級アルキルエステル等を挙げることができる。

【0064】

本発明には、以下に示す着色剤等の添加剤を用いることができる。

(着色剤)

本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0065】

磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

【0066】

有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0067】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0068】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピ

グメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0069】

また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0070】

これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20重量%であり、好ましくは3~15重量%が選択される。

【0071】

着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0072】

(外添剤)

本発明のトナーには、前記した塩析/融着させて得られた着色粒子に流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0073】

無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0074】

また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0075】

滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0076】

本発明のトナーは、例えば、以下の方法により製造することができる。すなわち、その製造方法は、基本的に、コア層を構成し第1のワックスを含有する樹脂粒子Aとシェル層を構成し第2のワックスを含有する樹脂粒子Bを調製し、次いで樹脂粒子Aと着色剤粒子

とを塩析/融着してコア粒子（着色粒子）を形成する一方、その着色粒子と樹脂粒子Bとを塩析/融着してシェル層を形成してコアシェル構造のトナー粒子を製造する。

具体的には、樹脂粒子Aと樹脂粒子Bを調製する工程は、それぞれ、ワックスを重合性単量体に溶解して単量体溶液を調製する溶解工程と、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程と、得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、ワックスを含有する樹脂粒子の分散液（ラテックス）を調製する重合工程を含んでいる。

さらに、樹脂粒子Aと着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させてコア粒子を得る第1の塩析/融着工程と、その着色粒子と樹脂粒子Bとを塩析/融着させシェル層を形成してトナー粒子を得る第2の塩析/融着工程と、得られたトナー粒子を水系媒体中より濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程と、洗浄処理されたトナー粒子の乾燥工程とを有しており、必要により乾燥処理されたトナー粒子に外部添加剤を添加する外部添加剤添加工程を含むものである。

【0077】

(1) 溶解工程

ワックスを重合性単量体中に溶解する方法としては特に限定されるものではない。なお、この単量体溶液中に、油溶性重合開始剤および他の油溶性の成分を添加することもできる。

【0078】

(2) 分散工程

単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させること（ミニエマルジョン法における必須の態様）が好ましい。

ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000 nm、好ましくは30～300 nmである。

【0079】

(3) 重合工程

重合工程においては、基本的には従来公知の重合法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法）を採用することができる。好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法を挙げることができる。また、かかる重合工程においては、重合反応を多段階的に分けて行うことによって異なる分子量分布を有する樹脂によって形成され、その粒子の表層に向かって分子量勾配が形成されてなる複合樹脂微粒子を得るための、いわゆる多段重合法を用いることが好ましい。

ここで、多段重合法について以下に説明する。（多段重合法により得られる複合樹脂粒子の製造方法）多段重合法を用いる場合、本発明のトナーの製造方法は、以下に示す工程より構成されることが好ましい。

【0080】

多段重合工程とは、オフセット発生防止したトナーを得るべく樹脂粒子の分子量分布を拡大させるために行う重合方法である。すなわち、1つの樹脂粒子において異なる分子量分布を有する相を形成するために重合反応を多段階に分けて行うものであって、得られた樹脂粒子がその粒子の中心より表層に向かって分子量勾配を形成させる様に意図して行うものである。例えば、はじめに高分子量の樹脂粒子分散液を得た後、新たに重合性単量体と連鎖移動剤を加えることによって低分子量の表層を形成する方法が採られている。本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。この様な多段階重合反応によって得られたトナーでは

破碎強度の観点から表層程低分子量のものが好ましい。

【0081】

三段重合法によって得られるトナー粒子によって構成されるトナーにおいては、ワックスを中間分子量樹脂よりなる中間層のみに含有させることにより、ワックスを微細かつ均一に分散することができると共に、最終的に得られるトナーには非磁性一成分現像剤として好適に用いることのできる十分な耐久性が得られる。更に三段重合法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子（H）の分散液を、水系媒体（界面活性剤の水溶液）に添加すると共に、当該水系媒体中に、ワックスを重合性単量体（m）に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（H）（核粒子）の表面に、ワックスを含有する樹脂（重合性単量体（m）の重合体）からなる被覆層（M）（中間層）を形成してなる複合樹脂粒子〔高分子量樹脂（H）^{*}—中間分子量樹脂（M）〕の分散液を調製する。次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための重合性単量体（L）とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に重合性単量体（L）を重合処理（第3段重合）することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（重合性単量体（L）の重合体）からなる被覆層（L）を形成する。このようにして、高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、ワックスを含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造することができる。

【0082】

（4）第1の塩析／融着工程

第1の塩析／融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子Aの分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、樹脂粒子Aと着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させ、コア粒子を得る。

塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。塩析／融着工程における「水系媒体」とは、主成分（50重量%以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0083】

塩析／融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。

着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、「クレアミックス」、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグライNDER、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

【0084】

なお、着色剤（粒子）は表面改質されていてもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶媒で洗浄ろ過を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）が得られる。

【0085】

ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等を挙げることができる。アルカリ土類金属として、

マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムを挙げることができる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等を挙げることができる。

【0086】

さらに、水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等を挙げることができるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0087】

塩析／融着工程においては、塩析剤を添加した後に放置する時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。この理由としては明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性の変動したりする問題が発生するからである。

また、加熱を開始するまでの時間（放置時間）は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。

また、塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。また、塩析／融着工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度としては、1℃/分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な塩析／融着の進行による粗大着色粒子の発生を抑制する観点から15℃/分以下とすることが好ましい。

【0088】

さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液がガラス転移温度以上の温度に到達した後、その分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析／融着を継続させることが肝要である。これにより、着色粒子（トナー粒子）の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。また、会合着色粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0089】

（5）第2の塩析／融着工程

樹脂粒子Bと第1の塩析／融着工程で調製したコア粒子とを塩析／融着する。具体的には、樹脂粒子Aに代えて樹脂粒子Bを用い、着色剤粒子に変えてコア粒子を用いる以外は、上記の第1の塩析／融着工程と同様に行うことができる。

【0090】

（6）濾過／洗浄工程

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該着色粒子を濾別する濾過処理と、濾別された着色粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とを行う。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0091】

（7）乾燥工程

この工程は、洗浄処理された着色粒子（トナー粒子）を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理された着色粒子（トナー粒子）の水分は、5重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。

なお、乾燥処理された着色粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェ

ルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0092】

(8) 外添剤の添加工程

この工程は、乾燥処理された着色粒子（トナー粒子）に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0093】

本発明のトナー粒子は、着色剤、ワックス、以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等を挙げることができる。

【0094】

<トナー粒子の概要>

(トナー粒径)

本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～9 μ mであることが好ましく、更に好ましくは3～8 μ mである。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0095】

トナーの体積平均粒径はコールターカウンターTA-IIあるいはコールターマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）で測定されるものである。本発明においては、コールターマルチサイザーIIを用い、粒度分布を出力するインターフェース（ベックマンコールター製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーIIにおけるアパーチャーとしては50 μ mのものを用いて、0.99 μ m以上（例えば2～40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0096】

〔測定条件〕

(1) アパーチャー: 50 μ m (2) サンプル調製法: 電解液〔ISOTON-II-pc（ベックマンコールター社製）〕50～100mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。さらに、本発明のトナーとしては、3 μ m以下のトナー粒子の割合が20個数%以下であることが好ましく、2 μ m以下のトナー粒子の割合が10個数%以下であることが更に好ましい。

【0097】

(トナー形状)

本発明のトナー粒子の形状としては、平均円形度（下記式で示される円形度の平均値）が0.930～0.990であることが好ましく、更に好ましくは0.950～0.980とされる。

【0098】

円形度 = (円相当径から求めた円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

【0099】

この範囲よりも円形度が高い場合、感光体や転写ベルトなどのプロセスにおけるクリーニング性が著しく悪化し好ましくなく、この範囲よりも円形度が低い場合はトナーがいびつな形状となり現像の規制部での耐ストレス性が著しく悪化する。

また、円形度の分布がシャープであることが好ましく、円形度の標準偏差は0.10以下であることが好ましく、下記式で算出されるCV値は20%未満であることが好ましく、さらに好ましくは10%未満である。

【0100】

$CV \text{ 値} = (\text{円形度の標準偏差} / \text{平均円形度}) \times 100$

【0101】

円形度の標準偏差を0.10以下とすることで、形状が揃ったトナーとすることができ、トナー間での規制部での耐ストレス性やクリーニング性の差を少なくすることができる。また、CV値を20%未満とすることで、同様にシャープな形状分布とすることができ、上記の効果をより顕著に発揮することができる。平均円形度の測定方法は限定されるものではないが、例えばトナー粒子を電子顕微鏡で500倍に拡大した写真を撮影し、画像解析装置を使用し、500個以上のトナーについて円形度を測定し、その算術平均値を求めることで、平均円形度を算出することができる。また、簡便な測定方法としては、「FPIA-1000」（東亜医用電子株式会社製）により測定することができる。

【0102】

(トナーの熱特性)

本発明のトナーは軟化点が70～150℃、より好ましくは80～130℃、更に好ましくは85～120の範囲であることが好ましい。この範囲より低い軟化点の場合は保存性や連続通紙中の定着直後のタッキング性が著しく悪化するため好ましくない。また、この範囲よりも高い軟化点の場合は定着温度が高くなりすぎるため好ましくない。

【0103】

(樹脂又はトナーの軟化点(T_m)の測定法)

フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、測定する試料(樹脂又はトナー)1.0gを秤量し、h1.0mm×φ1.0mmのダイを使用し、昇温速度3.0℃/min、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲60～140℃の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出したときの温度を試料の軟化点(T_m)とした。

【実施例】

【0104】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、本文中の「部」とは「重量部」を表す。

【0105】

<ワックスの合成>

本発明のトナーに用いたワックスの組成と、そのワックスを用いたコアシェル型のトナーの物性値を、それぞれ以下の表1と表2に示す。

ワックスAは、以下の方法により合成した。

温度計、窒素導入管、攪拌機及び冷却管を取り付けた4つ口フラスコに、アルコール成分としてステアリルアルコール400.0g(1.5mol)と、カルボン酸成分としてステアリル酸430g(1.5mol)を加え、窒素気流下、220℃で反応水を留去しつつ、15時間常圧で反応させた。得られたエステル化粗生成物の量は800gであった。このエステル化粗生成物800gにシクロヘキサン200g及びイソプロパノール40gを入れ、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する量の水酸化ナトリウムを含む8%水酸化ナトリウム水溶液を加え、70℃で30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を分離・除去した。廃水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返した。残ったエステル層を180℃、1kPaの減圧条件下で溶媒を留去し、濾過を行い、融点60℃のエステルワックスAを得た。

また、ワックスB～Eには、表1の条件で合成したものを用いた。

【0106】

【表 1】

	酸成分		アルコール成分		エステル化重量(g)	炭化水素系溶剤		アルコール系溶剤		アリカリ水溶液重量(g)	融点 °C
	重量	モル	重量	モル		重量(g)	重量部	重量(g)	重量部		
ワックスA	ステアリン酸		ステアリンアルコール		800	シクロヘキサン	25	イソプロパノール	5	8%NaOH水溶液 60g	60°C
	430g	1.5モル	400g	1.5モル							
ワックスB	パルミチン酸		パルミチンアルコール		830	トルエン	20	イソプロパノール	4	10%NaOH水溶液 110g	73°C
	450g	1.3モル	400g	1.3モル							
ワックスC	パルミチン酸		グリセリン		950	シクロヘキサン	25	n-プロパノール	10	8%NaOH水溶液 200g	67°C
	900g	3.5モル	100g	1.1モル							
ワックスD	ステアリン酸		ペンタエリスリトール		950	キシレン	30	エタノール	10	10%KOH水溶液 170g	79°C
	900g	3.2モル	100g	0.7モル							
ワックスE	パルミチン酸		ペンタエリスリトール		1000	キシレン	15	エタノール	4	10%NaOH水溶液 120g	85°C
	1050g	3.1モル	100g	0.7モル							

【0107】

【表 2】

	トナー物性								
	コアNo	シェルNo	コアWax /融点	シェルWax /融点	コアWax量	シェル Wax量	コアWax径	シェル Wax径	シェル 重量比率
実施例1	I	①	A/60	E/85	17.5%	12.5%	0.4 μ	0.7 μ	10%
実施例2	II	①	A/60	E/85	20.0%	12.5%	0.5 μ	0.7 μ	10%
実施例3	III	①	A/60	E/85	15.0%	12.5%	0.35 μ	0.7 μ	10%
実施例4	I	②	A/60	E/85	17.5%	15.0%	0.4 μ	0.8 μ	10%
実施例5	I	③	A/60	E/85	17.5%	10.0%	0.4 μ	0.6 μ	10%
実施例6	IV	①	B/73	E/85	17.5%	12.5%	0.45 μ	0.7 μ	10%
実施例7	V	①	C/67	E/85	17.5%	12.5%	0.6 μ	0.7 μ	10%
実施例8	I	④	A/60	D/79	17.5%	12.5%	0.4 μ	0.7 μ	10%
実施例9	I	①	A/60	E/85	17.5%	12.5%	0.4 μ	0.7 μ	5%
実施例10	I	①	A/60	E/85	17.5%	12.5%	0.4 μ	0.7 μ	15%
比較例1	VI	①	A/60	E/85	30.0%	12.5%	0.9 μ	0.7 μ	10%
比較例2	VII	⑥	A/60	E/85	17.5%	20.0%	0.4 μ	1.0 μ	10%
比較例3	I	⑦	A/60	E/85	17.5%	30.0%	0.4 μ	1.2 μ	10%
比較例4	I	⑧	A/60	E/85	17.5%	2.5%	0.4 μ	0.4 μ	10%
比較例5	I	⑨	A/60	A/60	17.5%	12.5%	0.4 μ	0.5 μ	10%
比較例6	VIII	⑩	E/85	A/60	17.5%	12.5%	0.8 μ	0.5 μ	10%
比較例7	I	—	A/60	—	17.5%	—	0.4 μ	—	なし

【0108】

(実施例1)

<樹脂粒子Aの調製>

《着色剤分散液》

(シアン着色剤分散液C1)

顔料C. I. ピグメントブルー 15:3

50部

ドデシル硫酸ナトリウム

10部

イオン交換水

200部

上記をサンドグラインダーミルで分散させ、体積平均粒子径 (D_{50}) が 170 nm の顔料微粒子分散液を得た。

【0109】

(マゼンタ着色剤分散液M1)

上記シアン着色剤分散液C1の製造において、顔料をC. I. ピグメントレッド122に変更した以外は全て同一の条件でマゼンタ着色剤分散液M1を調製し、体積平均粒子径 (D_{50}) が 180 nm の顔料微粒子分散液を得た。

【0110】

(イエロー着色剤分散液Y1)

上記シアン着色剤分散液C1の製造において、顔料をC. I. ピグメントイエロー74に変更した以外は全て同一の条件でイエロー着色剤分散液Y1を調製し、体積平均粒子径 (D_{50}) が 150 nm の顔料微粒子分散液を得た。

【0111】

(ブラック着色剤分散液K1)

上記シアン着色剤分散液C1の製造において、顔料をカーボンブラック (モーガルL; キャボット社製) に変更した以外は全て同一の条件でブラック着色剤分散液K1を調製し、体積平均粒子径 (D_{50}) が 160 nm の顔料微粒子分散液を得た。

【0112】

《ラテックスの調製》

(ラテックス 1 HML の調製)

(分散媒 1)

ドデシル硫酸ナトリウム	4.05 g
イオン交換水	2500.00 g

(1) 核粒子の調製 (第一段重合)

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに、上記分散媒 1 を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を 80℃ に昇温させた。

(単量体溶液 1)

スチレン	568.00 g
n-ブチルアクリレート	164.00 g
メタクリル酸	68.00 g
n-オクチルメルカプタン	16.51 g

この活性剤溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 9.62 g をイオン交換水 200 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、上記の単量体溶液を 90 分かけて滴下し、この系を 80℃ にて 2 時間にわたり加熱したのち、さらに重合開始剤 (過硫酸カリウム) 3.85 g をイオン交換水 100 g に溶解させた開始剤溶液を添加し 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックスを調整した。これを「ラテックス (1 H)」とする。ラテックス (1 H) の重量平均粒径は 62 nm であった。ラテックス (1 H) を乾固させたものの THF 不溶分は 98% であり、DSC によるガラス転移点は 30℃ 以上に観測されなかった。

【0113】

(2) 中間層の形成 (第二段重合)

(単量体溶液 2)

スチレン	123.81 g
n-ブチルアクリレート	39.51 g
メタクリル酸	12.29 g
n-オクチルメルカプタン	0.72 g
ワックス-A	138.80 g

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、上記の単量体溶液 2 を仕込み、80℃ に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

(分散媒 2)

$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$	0.60 g
イオン交換水	2700.00 g

【0114】

一方、上記分散媒 2 を 98℃ に加熱し、この分散媒に、核粒子の分散媒である前記ラテックス (1 H) を固形分換算で 32 g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クリアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製) により、単量体溶液 2 を 8 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0115】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 6.12 g をイオン交換水 250 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、この系を 82℃ にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (ラテックス (1 H) 粒子の表面が被膜された構造の複合樹脂粒子の分散液) を得た。これを「ラテックス (1 HM)」をする。

【0116】

(3) 外層の形成 (第三段重合)

(単量体溶液 3)

スチレン	358.26 g
n-ブチルアクリレート	89.57 g

n-オクチルメルカプタン

6.05 g

上記の様にして得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 8.4 g をイオン交換水 350 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、82℃の温度条件下に、上記単量体溶液 3 を一時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第三段重合) を行った後、28℃まで冷却しラテックス (ラテックス (1H) からなる中心部と、第二段重合樹脂からなる中間層と、第三段重合樹脂からなる外層とを有し、前記第二段重合樹脂層に WEP-5 が含有されている複合樹脂の分散液) を得た。このラテックスを「ラテックス (1HML)」とする。

このラテックス (1HML) を構成する樹脂微粒子は、THF 不溶分を 5.2% 含むものであり、THF 可溶分が 18,000 にピーク分子量を有するものであり、また、この樹脂微粒子の重量平均粒径は 130 nm であった。

【0117】

<樹脂粒子 B の調製>

粒子の調製 (第一段重合) :

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000 ml のセパラブルフラスコに下記に示すアニオン系界面活性剤 7.08 g をイオン交換水 3010 g に溶解させた界面活性剤溶液 (水系媒体) を仕込み、窒素気流下 230 rpm の攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を 80℃ に昇温させた。

【0118】

アニオン系界面活性剤 $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$ を含む溶液に、重合開始剤 (過硫酸カリウム) 9.2 g をイオン交換水 200 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 80℃ とした後、スチレン 70.1 g、n-ブチルアクリレート 19.9 g、メタクリル酸 10.9 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 80℃ にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合 (第一段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (A)」とする。

【0119】

(2) 中間層の形成 (第二段重合) :

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6 g、n-ブチルアクリレート 30.0 g、メタクリル酸 6.2 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 5.6 g からなる単量体混合液に、ワックスとして、ワックス-E 82.5 g を添加し、90℃ に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

一方、上記のアニオン系界面活性剤 1.6 g をイオン交換水 2700 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 98℃ に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である上記ラテックス A を固形分換算で 28 g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製) により、前記ワックス含有単量体溶液を 8 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0120】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5.1 g をイオン交換水 240 ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750 ml とを添加し、この系を 98℃ にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液) を得た。これを「ラテックス (B)」とする。

【0121】

(3) 外層の形成 (第三段重合) :

上記の様にして得られたラテックス (B) に、重合開始剤 (KPS) 7.4 g をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン 300 g、n-ブチルアクリレート 95 g、メタクリル酸 15.3 g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 10.4 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し

た。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第三段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層にポリエチレンワックスが含有されている複合樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス（C）」とする。このラテックス（C）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は120nmであった。

【0122】

<コア粒子の調製>

ラテックス（1HML）を420.0g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、シアン着色剤分散液C1 150gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器（四つ口フラスコ）に入れ攪拌した。容器内の温度を30℃に調製した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8~10.0に調製した。

次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に84℃まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター T A - I I」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が6.1μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させコア粒子1を得た。

【0123】

<コア粒子と樹脂粒子Bとの塩析/融着>

更に上記で得られた着色粒子1に、シェル用樹脂粒子の重量（S）と着色粒子の重量（K）との重量比（ $(S)/(S+K) \times 100$ ）%が、以下に示す表2の数値になるように調整しながら、シェル用樹脂粒子の分散液を各々、添加し、更に熟成処理として液温度95℃にて加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた（熟成工程）。その状態で、「FPIA-2000」にて会合粒子の形状を測定し、形状係数が0.970になった時点で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し12時間攪拌後、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、40℃の温風で乾燥することにより、着色粒子1を得た。着色粒子の個数平均粒径と形状係数を再度測定したところ、それぞれ6.0μm、0.972であった。

【0124】

<外添剤の添加>

疎水性シリカ（数平均一次粒子径=12nm、疎水化度=68）を1.0重量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径=20nm、疎水化度=63）を1.2重量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合することにより、トナー1を製造した。なお、このトナーは、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しなかった。

【0125】

（実施例2~5）

コア層及び/又はシェル層内のワックス量とワックスの分散径を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0126】

（実施例6~8）

ワックスの種類とワックスの分散径を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0127】

（実施例9、10）

シェル層の重量比率を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様の方法によ

りトナー粒子を製造した。

【0128】

(比較例1~4)

コア層中のワックス量とワックスの分散径を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0129】

(比較例5)

コア層とシェル層にワックスAを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0130】

(比較例6)

コア層にワックスE、シェル層にワックスAを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0131】

(比較例7)

コア層のみにワックスAを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりトナー粒子を製造した。

【0132】

<評価内容と評価方法>

以下に本トナーの発明の効果を確認するために実施した評価について説明するが、特にここで評価したプロセスに限定されるものではない。

《耐久性評価》

magicolor2300DL (ミノルタキューエムエス社製) の現像器を用いて評価を行った。

評価は、任意の環境条件 (HH/NN/LL) において、カラーレーザープリンタ (ミノルタ製 magicolor2300DL) により白紙 2000 枚の耐久試験を行った後、評価トナーを取り出して、反射型電子顕微鏡を用いて、1000 倍の倍率で視野を変えて 5 回観察し、トナー 500 個中の破碎トナーの平均個数で行った。評価基準を以下に示す。

○: 破碎トナーが全くなく、実用上問題ないもの。

△: 破碎トナーが 1~2 個存在するが、実用上問題ないもの。

×: 破碎トナーが 10 個以上存在し、実用上問題あるもの。

【0133】

《定着性評価》

(評価定着器)

magicolor2300DL (ミノルタキューエムエス社製) の定着器で温度制御を任意に変更できるよう改造したものをを用いて、評価を行った。

【0134】

(オフセット)

定着ローラの温度を変化させ、低温側は合計付着量 15 g/m^2 の 3 層を重ね合わせたベタ画像を画だしし、高温側は付着量 $0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の単色のグラデーション画像を各色で画だしし、定着ローラ通過後の紙上の画像を観察した。いずれの画像においても低温オフセットおよび高温オフセットが発生しない定着温度幅によって評価を行った。紙は CF900 用標準紙の CF ペーパー (坪量 80 g/m^2) を用いた。オフセットがわずかでも確認できるものは不良とした。

○: 上記定着温度幅が 40°C より広いもの

△: 上記定着温度幅が $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ のもの

×: 上記定着温度幅が 30°C 未満のもの

【0135】

(定着分離性)

上記オフセット評価で、オフセットの発生しない温度の下限值 $+15^\circ\text{C}$ にローラ温度を設定して、MT ペーパー (坪量 64 g/m^2) を用いて、合計付着量 15 g/m^2 の 3 色の全

面ベタ画像を画だした。上記ペーパー上、画像は上下端及び左右端で各 5 mm 欠損させている。定着ローラへの巻き付きが発生せず、通紙できたトナーを「○」、定着ローラへの巻き付きが発生し、通紙できなかったトナーを「×」とした。

【0136】

(低温定着性)

上記分離性・耐オフセット性能の評価方法において 130℃で複写紙上に定着された複写画像を真中から 2 つに折り曲げてその剥離性を目視にて判断した。

○：実用上問題なし；

△：若干剥離が生じるが、実用上問題がない；

×：実用上問題あり。

【0137】

(光沢ムラ)

カラーコピー機 DiALTA Color CF3102 (ミノルタキューエムエス社製) を、中間転写ベルト+ベルト定着の転写同時定着装置に改造し、定着下限温度 +20℃の定着温度に設定して、10k 枚の耐久耐刷後、トナー付着量 $12.5 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ のソリッドパターンを画出し、光沢ムラの状態を目視で評価した。

○：最高光沢度と最低光沢度の差がほとんどわからないもの。

△：最高光沢度と最低光沢度の差が少しあるが実用上問題ないもの。

×：最高光沢度と最低光沢度の差がはっきりしており、実用上問題のあるもの。

【0138】

《耐熱保管性》

トナー 20 g をガラス瓶に入れ、50℃の高温下に 24 h r 放置後、そのトナーを目視で確認することにより行なった。

○：凝集トナーがなく、全く問題なし。

△：軽い軟凝集が存在するが、軽い力ですぐ解れ、実用上問題ないもの。

×：強い凝集塊が存在し、容易には解れないもので実用上問題あり。

【0139】

《フィルミング性 (BS 含む)》

カラーレーザープリンタ magicolor2300DL (ミノルタキューエムエス社製) にて L/L (低温低湿環境) の初期および N/N の初期及び 2000 枚連続複写後 (耐久後) にそれぞれ感光体上、中間転写体上を目視で評価した。

なお、連続複写は所定のプリントパターンで B/W 比が 6 % の条件で行った。

○：フィルミングおよび BS の発生がなく問題のないもの。

△：どちらか片方でフィルミングおよび BS の発生がみられるが画像上には見えない。

×：フィルミングおよび BS の発生があり画像上でも確認できる。

得られた結果を、以下の表 3 に示す。

【0140】

【表 3】

	評価						
	定着分離	オフセット	低温定着	光沢ムラ	フィルミング	耐熱	耐久性
実施例1	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	△	○	○	○	△	△
実施例3	○	○	△	○	○	△	△
実施例4	○	○	○	○	△	△	○
実施例5	○	△	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	△	○	○	○	○
実施例7	○	○	△	△	△	△	△
実施例8	○	○	○	○	○	△	○
実施例9	○	△	○	○	○	○	△
実施例10	○	○	△	△	○	○	△
比較例1	×	×	×	○	×	×	×
比較例2	○	○	○	△	△	×	×
比較例3	○	○	○	×	×	×	×
比較例4	×	×	○	○	○	○	○
比較例5	×	×	○	×	×	×	×
比較例6	○	△	×	△	△	×	×
比較例7	×	×	○	○	×	×	×

【0141】

(結果)

表3の結果から明かなように、実機試験において、シェル層の第2のワックスの融点をコア層の第1のワックスの融点よりも高くし、第1のワックスの平均分散径を第2のワックスの平均分散径よりも小さくし、かつ第1のワックスのコア層中の含有量を第2のワックスのシェル層中の含有量よりも大きくすることにより、本発明のトナーが良好なトナー特性を確保しながら、低温定着が可能であることを確認した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着が可能で、優れた耐オフセット性、耐破碎性、そして耐ブロッキング性を有するトナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも第1の樹脂粒子と着色剤とを凝集及び融着して成るコア層と、そのコア層の表面に第2の樹脂粒子を凝集及び融着して成るシェル層とから成るコアシェル構造を有するトナーである。コア層とシェル層にそれぞれ第1のワックスと第2のワックスを含有させ、第2のワックスの融点を第1のワックスの融点よりも高くし、第1のワックスの平均分散径を第2のワックスの平均分散径よりも小さくし、かつ第1のワックスのコア層中の含有量を第2のワックスのシェル層中の含有量よりも大きくする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 4 4 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 7 9]

1 . 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル

氏 名

ミノルタ株式会社